

## Radiation-sensitive mixture, recording material using this mixture, and method for preparing a printing plate

**Publication number:** EP1359008

**Publication date:** 2003-11-05

**Inventor:** GRIES WILLI-KURT (DE)

**Applicant:** AGFA GEVAERT (BE)

**Classification:**

**- international:** *G03F7/004; B41C1/10; B41M5/36; C09B23/00; C09K3/00; G03F7/00; G03F7/027; G03F7/032; G03F7/09; G03F7/11; B41M5/40; B41M5/46; G03F7/004; B41C1/10; B41M5/36; C09B23/00; C09K3/00; G03F7/00; G03F7/027; G03F7/032; G03F7/09; G03F7/11; B41M5/40; (IPC1-7): B41C1/10; B41M5/36; B41M5/40; C09B55/00*

**- European:** B41C1/10A; B41M5/36S

**Application number:** EP20020100424 20020429

**Priority number(s):** EP20020100424 20020429

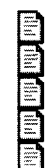
**Also published as:**



JP2003344997 (A)

EP1359008 (B1)

**Cited documents:**



EP1176007

EP1162078

EP1106381

EP1223196

EP1203660

[Report a data error here](#)

### Abstract of **EP1359008**

A heptamethine-cyanine dye (I) is used as the infrared-absorber in a light-sensitive mixture (II) containing a radically-polymerisable (meth)acrylate monomer and/or oligomer with at least 2 (meth)acrylate groups and at least one photo-oxidisable group, a photoinitiator, an IR-absorbing dye and a polymeric organic binder. Independent claims are also included for (1) recording material for the production of printing plates, with a substrate and a layer of (II) (2) a method for the production of printing plates from this material by exposure to an IR laser beam in the wavelength range 700-1200 nm so as to form an image, followed by development with organic solvent(s) or aqueous alkaline solution

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 359 008 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
05.11.2003 Patentblatt 2003/45

(51) Int Cl.7: **B41C 1/10**, B41M 5/36,  
B41M 5/40, C09B 55/00

(21) Anmeldenummer: **02100424.7**

(22) Anmeldetag: **29.04.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(71) Anmelder: **AGFA-GEVAERT**  
**2640 Mortsel (BE)**

(72) Erfinder: **Gries, Willi - Kurt c/o AGFA-GEVAERT**  
**2640 Mortsel (DE)**

### (54) **Strahlungsempfindliches Gemisch und damit hergestelltes Aufzeichnungsmaterial**

(57) Die Erfindung betrifft ein strahlungsempfindliches Gemisch, das ein radikalisch polymerisierbares Acrylat- oder Methacrylat-Monomer und/oder-Oligomer mit mindestens zwei Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen und mindestens einer photooxidierbaren Gruppe, einen Photoinitiator, ein organisches polymeres Bindemittel sowie einen als IR-absorbierenden Farbstoff wirkenden Hepta-methincyanin-Farbstoff enthält. Sie be-

trifft weiterhin ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer photopolymerisierbaren Schicht sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Druckplatte aus diesem Aufzeichnungsmaterial. Das Aufzeichnungsmaterial zeichnet sich durch eine gesteigerte Lichtempfindlichkeit aus.

**EP 1 359 008 A1**

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein strahlungsempfindliches (photopolymerisierbares) Gemisch mit einem polymerem Bindemittel, einer radikalisch photopolymerisierbaren Komponente, einem Infrarotabsorber und einem Triazin. Sie betrifft weiterhin ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer strahlungsempfindlichen Schicht.

[0002] Ein Gemisch der eingangs genannten Art ist bereits in der EP-A 0 369 645 beschrieben. Es umfaßt ein radikalisch polymerisierbares Monomer und ein darin lösliches Photoinitiator-System, das ein trihalogenmethyl-substituiertes 1,3,5-Triazin, einen Sensibilisator für das Triazin und eine Elektronen-Donor-Verbindung mit einem Oxidationspotential von größer als Null und kleiner als dem von 1,4-Dimethoxy-benzol enthält. Als Sensibilisatoren sind Cumarin-, Xanthen-, Acridin-, Thiazol-, Thiazin-, Oxazin-, Azin-, Aminoketon-, Methin- und Polymethinfarbstoffe, Porphyrine, Aminotriarylmethane, Merocyanine, Squarylium- und Pyridiniumfarbstoffe genannt. Sie sind empfindlich insbesondere für Strahlung im Bereich von 350 bis 700 nm. Für Strahlung im nahen IR-Bereich (700 bis 1200 nm) ist die Empfindlichkeit dagegen nur gering.

[0003] Auch in der EP-A 0 315 988 ist ein photopolymerisierbares Gemisch offenbart, das für Strahlung im Bereich von 600 bis 700 nm empfindlich ist. Es umfaßt eine polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Verbindung, einen Radikalbildner und ein substituiertes 2-Phenyl-2H-naphtho[6,5,4-a,m,n]thioxanthen-1,3-dion oder ein substituiertes 3-Alkoxy-2-phenyl-naphtho[6,5,4-a,m,n]thioxanthen-1-on als Sensibilisator.

[0004] Gegenstand der EP-A 0 441 542 ist eine bei Bestrahlung vernetzende Zusammensetzung mit einem Polymer, an das mono-, dioder trihalogenmethylsubstituierte [1,3,5]Triazin-Reste über eine Brückengruppe kovalent gebunden sind. Das Basispolymer kann aus einer Vielzahl an Polymeren ausgewählt werden. Es kann beispielsweise ein Polyamid, ein Polyester, ein Polyurethan, ein Polysiloxan, ein Phenolharz, ein Polystyrol, ein Polyacrylat, eine Polyacrylsäure, ein Polyacrylamid, ein Polyacrylnitril, ein Polyethylen, ein Polybutadien, Polyvinylpyrrolidon, Polycaprolacton, Gelatine, Stärke oder ein Polysaccharid sein.

[0005] In der EP-A 0 563 925 ist ein photopolymerisierbares Gemisch offenbart, das ein radikalisch polymerisierbares Monomer, ein substituiertes 2-Phenyl-4-halogen-methyl- (oder 4,6-bishalogenmethyl)-[1,3,5]triazin sowie eine Verbindung, die als Sensibilisator für das Triazin fungiert, umfaßt. Das Gemisch wird zur Herstellung von negativ-arbeitenden Druckplatten eingesetzt.

[0006] Ein direkt bebildersames Aufzeichnungsmaterial zur Herstellung von Flachdruckplatten ist in der EP-A 1 106 381 beschrieben. Es umfaßt einen elektrochemisch aufgerauten Träger aus einer speziellen Aluminiumlegierung und eine lichtempfindliche Schicht, die einen IR-Absorber und ein wasserunlösliches, aber alkalilösliches polymeres Bindemittel enthält.

[0007] Das mit UV-, VIS- oder IR-Laserstrahlen direkt bebildersame Aufzeichnungsmaterial für die Herstellung von Offsetdruckplatten gemäß der EP-A 1 091 247 umfaßt eine lichtempfindliche Schicht, die ein Monomer mit einer oder mehreren polymerisierbaren, substituierten Acrylatgruppe/n oder Derivaten davon und einem Photopolymerisationsinitiator enthält. In der  $\alpha$ -Position zur polymerisierbaren Doppelbindung des Monomers befindet sich stets ein Heteroatom oder ein Halogenatom. Bevorzugte Initiatoren sind aromatische Ketone, aromatische Oniumsalze, organische Peroxide, Hexaarylbiimidazole, Borate, Metallocene und Verbindungen mit Kohlenstoff-Halogen-Bindungen. Zu den letztgenannten zählen auch ggf. noch weiter substituierte [1,3,5]Triazine mit Trihalogenmethyl-Gruppen. Die lichtempfindliche Schicht kann daneben noch Sensibilisator-Farbstoffe enthalten. Auf der lichtempfindlichen Schicht kann sich zusätzlich eine Polyvinylalkoholschicht befinden. Ein wesentlicher Nachteil dieses Aufzeichnungsmaterials besteht darin, daß die Monomere synthetisch nur schwer zugänglich und damit entsprechend kostspielig sind. Weiterhin ist die Reaktivität und damit die Lichtempfindlichkeit der Schicht vermindert.

[0008] Es bestand daher die Aufgabe, ein strahlungsempfindliches Gemisch sowie ein Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung zu stellen, das auf einfache Weise zugängliche, möglichst kommerziell verfügbare Monomere enthält und eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Lichtempfindlichkeit aufweist.

[0009] Gelöst wird die Aufgabe mit einem strahlungsempfindlichen Gemisch, das einen im Bereich von 700 bis 1.200 nm absorbierenden Heptamethincyanin-Farbstoff enthält sowie Acrylat- und/oder Methacrylat-Monomere mit mindestens einer photooxidierbaren Gruppe.

[0010] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein strahlungsempfindliches Gemisch, das ein radikalisch polymerisierbares Acrylat- oder Methacrylat-Monomer und/oder-Oligomer mit mindestens zwei Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen und mindestens einer photooxidierbaren Gruppe, einen Photoinitiator, einen IR-absorbierenden Farbstoff und ein organisches polymeres Bindemittel enthält, und dadurch gekennzeichnet ist, daß der IR-absorbierende Farbstoff ein Heptamethincyanin-Farbstoff ist.

[0011] Bevorzugt sind dabei Heptamethincyanin-Farbstoffe, bei denen 3 Methin-Kohlenstoffatome Bestandteil eines 5- bis 7-gliedrigen isocyclischen oder heterocyclischen Rings sind. Die Bezeichnung "Heptamethincyanin-Farbstoffe" schließt amphotere wie auch ionische Verbindungen ein. Die aromatischen Endgruppen in den Farbstoffen sind bevorzugt Indol- bzw. Indoliumgruppen, an die gegebenenfalls noch weitere Ringe, insbesondere carbocyclische Ringe, anelliert sein können.

**[0012]** Das Bindemittel kann aus einer ganzen Reihe von organischen Polymeren ausgewählt sein. Auch Gemische verschiedener Bindemittel können zum Einsatz kommen. Geeignet sind beispielsweise chlorierte Polyalkylene (insbesondere chloriertes Polyethylen und chloriertes Polypropylen), Poly(meth)acrylsäure-alkylester oder -alkenylester (insbesondere Polymethyl(meth)acrylat, Polyethyl(meth)acrylat, Polybutyl(meth)acrylat, Polyisobutyl(meth)acrylat, Polyhexyl(meth)acrylat, Poly[(2-ethyl-hexyl)-(meth)acrylat] und Poly[allyl(meth)acrylat]), Copolymere von (Meth)acrylsäurealkylestern oder -alkenylestern mit anderen copolymerisierbaren Monomeren (insbesondere mit (Meth)acrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol und/oder Butadien), Polyvinylchlorid (PVC), Vinylchlorid/Acrylnitril-Copolymere, Polyvinylidenchlorid (PVDC), Vinylidenchlorid/Acrylnitril-Copolymere, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyacrylnitril, Acrylnitril/Styrol-Copolymere, (Meth)acrylamid/Alkyl(meth)acrylat-Copolymere, Acrylnitril/Butadien/Styrol (ABS)-Terpolymere, Polystyrol, Poly( $\alpha$ -methyl-styrol), Polyamide, Polyurethane, Polyester, Methylcellulose, Ethylcellulose, Acetylcellulose, (Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl)-cellulose, Carboxymethylcellulose, Polyvinylformal und Polyvinylbutyral. Besonders geeignet sind Bindemittel, die in Wasser unlöslich, in wäßrig-alkalischen Lösungen dagegen löslich oder zumindest quellbar sind. Zweckmäßigerweise werden dafür solche Polymere gewählt, die in den üblichen organischen Beschichtungslösemitteln löslich sind.

**[0013]** Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind Bindemittel, die Carboxygruppen enthalten, besonders geeignet. Das sind insbesondere Copolymere mit Einheiten aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren (bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure). Zu nennen sind insbesondere Copolymere mit Einheiten aus (Meth)acrylsäure und Einheiten aus Alkyl(meth)acrylaten, Allylmethacrylaten und/oder (Meth)acrylnitril, daneben auch Copolymere mit Einheiten aus Crotonsäure und Einheiten aus Alkyl(meth)acrylaten und/oder (Meth)acrylnitril, schließlich auch Vinyllessigsäure/ Alkyl(meth)acrylat-Copolymere. Geeignet sind daneben Copolymere mit Einheiten aus Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäuremonoalkylestern. Dazu gehören beispielsweise Copolymere mit Einheiten aus Maleinsäureanhydrid und Styrol, substituierten Styrolen, ungesättigten Ethern oder Estern oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, sowie die aus solchen Copolymeren erhältlichen Veresterungsprodukte. Zu nennen sind weiterhin Produkte, die aus der Umsetzung von hydroxylgruppenhaltigen Polymeren mit intramolekularen Dicarbonsäureanhydriden entstehen. Unter dem Begriff "Copolymere" sollen hier Polymere mit Einheiten aus mindestens 2 verschiedenen Monomeren verstanden werden, also auch Terpolymere und höhere Mischpolymere. Verwendbar sind auch Polymere, in denen Gruppen mit aciden Wasserstoffatomen vorkommen, von denen ein Teil oder alle mit aktivierten Isocyanaten umgesetzt ist. Hierzu gehören beispielsweise Produkte, wie sie bei der Umsetzung von hydroxylgruppenhaltigen Polymeren mit aliphatischen oder aromatischen Sulfonylisocyanaten oder Phosphinsäure-isocyanaten entstehen. Gut geeignet sind schließlich auch Polymere mit aliphatischen oder aromatischen Hydroxygruppen, beispielsweise Copolymere mit Einheiten aus Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, aus Allylalkohol, aus Hydroxystyrol oder aus Vinylalkohol, sowie Epoxiharze, sofern sie eine ausreichende Anzahl an freien OH-Gruppen tragen.

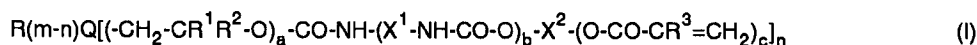
**[0014]** Der Begriff "(Meth)acrylsäure" steht im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung für "Acrylsäure und/oder Methacrylsäure". Entsprechendes gilt für (Meth)acrylnitril, -(meth)acrylat, -(meth)acrylamid usw.

**[0015]** Die als Bindemittel eingesetzten organischen Polymere haben allgemein ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 600 bis 200.000, bevorzugt 1.000 bis 100.000. Bevorzugt sind ferner Polymere, die eine Säurezahl zwischen 10 und 250, bevorzugt von 20 bis 200, oder eine Hydroxylzahl von 50 bis 750, bevorzugt von 100 bis 500, aufweisen.

**[0016]** Der Anteil an Bindemittel(n) beträgt allgemein 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des strahlungsempfindlichen Gemisches.

**[0017]** Die radikalisch polymerisierbare Acrylat- oder Methacrylat-Verbindung mit mindestens einer photooxidierbaren Gruppe ist beispielsweise eine Verbindung mit einer primären, sekundären und insbesondere tertiären Aminogruppe. Besonders bevorzugt sind polymerisierbare Verbindungen, die neben einer (tertiären) Aminogruppe noch mindestens eine Harnstoff- und/oder Urethangruppe enthalten. Unter dem Begriff "Harnstoffgruppe" soll im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung eine Gruppe der Formel  $>N-CO-N<$  verstanden werden, bei der die Valenzen an den Stickstoffatomen mit Wasserstoffatomen bzw. Kohlenwasserstoffresten abgesättigt sind (dabei sollte nicht mehr als eine Valenz an jedem der beiden Stickstoffatome mit einem Wasserstoffatom abgesättigt sein). Es ist jedoch auch möglich, daß eine Valenz an einem Stickstoffatom die Bindung zu einer Carbamoylgruppe (d.h. einer -CO-NH-Gruppe) herstellt, so daß eine Biuret-Struktur entsteht.

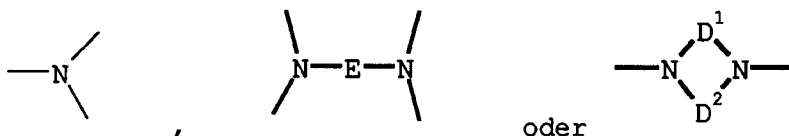
**[0018]** Daneben sind Verbindungen geeignet, die eine photooxidierbare Amino-, Harnstoff- oder Thiogruppe, die auch Bestandteil eines heterocyclischen Ringes sein kann, aufweisen. Verbindung mit photooxidierbaren Enolgruppen kommen ebenfalls in Betracht. Konkrete Beispiele für photooxidierbaren Gruppen sind Triethanolamino-, Triphenylamino-, Thioharnstoff-, Imidazol-, Oxazol-, Thiazol-, Acetylaceton-, N-Phenyl-glycin- und Ascorbinsäuregruppen. Besonders geeignete Monomere mit photooxidierbaren Gruppen lassen sich durch die folgende Formel I



beschreiben, worin

Q für -S-,

5



10

- R für eine (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl-, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)Hydroxyalkyl- oder (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl-gruppe,  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- oder Alkoxyalkylgruppe und  
 R<sup>3</sup> für ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Ethylgruppe steht,  
 15 X<sup>1</sup> eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,  
 X<sup>2</sup> eine (c+1)wertige Kohlenwasserstoffgruppe darstellt, in der bis zu 5 Methylengruppen durch Sauerstoffatome ersetzt sein können,  
 D<sup>1</sup> und D<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeuten,  
 20 E eine zweiwertige gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine zweiwertige 5- bis 7- gliedrige, gesättigte, iso- oder heterocyclische Gruppe, wobei die heterocyclische Gruppe bis zu 2 Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome im Ring enthalten kann, eine zweiwertige, aromatische, mono- oder bicyclische, isocyclische Gruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine zweiwertige 5- oder 6- gliedrige aromatische heterocyclische Gruppe darstellt,  
 25 a eine ganze Zahl von 0 bis 4,  
 b 0 oder 1,  
 c eine ganze Zahl von 1 bis 3,  
 m eine ganze Zahl von 2 bis 4 und  
 30 n eine ganze Zahl von 1 bis m ist.

[0019] Verbindungen dieser Art sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind ausführlich in der EP-A 0 287 818 beschrieben. Wenn in einer Verbindung der allgemeinen Formel I mehrere Reste R oder mehrere Reste der in der eckigen Klammer angegebenen Struktur vorhanden sind, d.h. wenn (m - n) > 1 bzw. n > 1 ist, dann können diese Reste untereinander gleich oder verschieden sein. Verbindungen der Formel I, in denen n = m ist, sind besonders bevorzugt. Sämtliche Reste enthalten dann polymerisierbare Gruppen. Vorzugsweise ist die Laufzahl a = 1, bei mehreren Resten sollte a = 0 in nicht mehr als einem Rest vorkommen. Wenn R eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe ist, dann umfaßt sie allgemein 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4, Kohlenstoffatome. Arylreste R sind allgemein ein- oder zweikernig, bevorzugt jedoch einkernig. Sie können durch (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)Alkyl- oder (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)Alkoxygruppen substituiert sein. Wenn R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Alkyl- oder Alkoxygruppen sind, dann enthalten sie bevorzugt 1 bis 5 Kohlenstoffatome. R<sup>3</sup> ist bevorzugt ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe. X<sup>1</sup> ist bevorzugt ein geradkettiger oder verzweigter aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Rest mit vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen. X<sup>2</sup> umfaßt in einer bevorzugten Ausführungsform 2 bis 15 Kohlenstoffatome. Insbesondere handelt es sich um einen gesättigten, geradkettigen oder verzweigten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Rest mit dieser Anzahl an Kohlenstoffatomen. Bis zu 5 Methylengruppen in diesen Resten können durch Sauerstoffatome ersetzt sein. Besteht X<sup>2</sup> aus reinen Kohlenwasserstoffketten, so umfaßt der Rest allgemein 2 bis 12, bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome. X<sup>2</sup> kann auch eine cycloaliphatische Gruppe mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere eine Cyclohexandiyl-Gruppe sein. Der durch D<sup>1</sup>, D<sup>2</sup> und die beiden Stickstoffatome gebildete gesättigte heterocyclische Ring umfaßt allgemein 5 bis 10 Ringglieder, insbesondere 6 Ringglieder. In dem letztgenannten Fall ist der heterocyclische Ring demgemäß vorzugsweise ein Piperazin und der davon abgeleitete Rest ein Piperazin-1,4-diyl-Rest. Der Rest E ist in einer bevorzugten Ausführungsform eine Alkandiylgruppe, die gewöhnlich etwa 2 bis 6 Kohlenstoffatome umfaßt. Die zweiwertige 5- bis 7-gliedrige, gesättigte, isocyclische Gruppe E ist bevorzugt eine Cyclohexandiyl-, insbesondere eine Cyclohexan-1,4-diyl-Gruppe. Die zweiwertige, isocyclische, aromatische Gruppe E ist bevorzugt eine ortho-, metaoder para-Phenylengruppe. Die zweiwertige 5- oder 6-gliedrige aromatische heterocyclische Gruppe E schließlich enthält bevorzugt Stickstoff- und/oder Schwefelatome im heterocyclischen Ring. c ist bevorzugt 1, d.h. jeder der Reste in der eckigen Klammer enthält allgemein nur eine polymerisierbare Gruppe, insbesondere nur eine (Meth)acryloyloxygruppe.

[0020] Die Verbindungen der Formel I mit b = 1, die demgemäß zwei Urethangruppen in jedem der in der eckigen Klammer angegebenen Reste aufweisen, können in an sich bekannter Weise hergestellt werden durch Umsetzung

von Acrylsäureestern oder Alkacrylsäureestern, die freie Hydroxygruppen enthalten, mit äquimolaren Mengen an Diisocyanaten. Überschüssige Isocyanatgruppen werden dann beispielsweise mit Tris-(hydroxyalkyl)-aminen, N,N'-Bis-hydroxyalkylpiperazinen oder N,N,N',N'-Tetrakis-hydroxyalkylalkylendiaminen, wobei jeweils einzelne Hydroxyalkylgruppen durch Alkyl- und/oder Arylgruppen R ersetzt sein können. Im Fall a = 0 liegt eine Harnstoffgruppierung vor. Beispiele für die als Ausgangsmaterialien verwendeten Hydroxyalkylamine sind Diethanolamin, Triethanolamin, Tris-(2-hydroxy-propyl)-amin, Tris-(2-hydroxy-butyl)-amin und Alkyl-bis-hydroxyalkyl-amine. Beispiele für geeignete Diisocyanate sind Hexamethyldiisocyanat, 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat, 1,4-Cyclohexyldiisocyanat (= 1,4-Diisocyanato-cyclohexan) und 1,1,3-Trimethyl-3-isocyanatomethyl-5-isocyanato-cyclohexan. Als Hydroxygruppen enthaltende Ester werden bevorzugt Hydroxyethyl-(meth)acrylat, Hydroxypropyl-(meth)acrylat und Hydroxyisopropyl-(meth)acrylat eingesetzt.

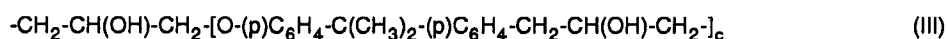
**[0021]** Polymerisierbare Verbindungen der Formel I mit b = 0 lassen sich herstellen, indem die bereits beschriebenen Hydroxyalkylaminoverbindungen umgesetzt werden mit Isocyanatgruppen enthaltenden Acryl- oder Alkacrylsäureestern. Als Isocyanatgruppen enthaltender Ester wird dabei bevorzugt (2-Isocyanato-ethyl)-(meth)acrylat eingesetzt.

**[0022]** Die Verbindungen der Formel II werden analog zu denen der Formel I hergestellt, wobei anstelle von Umsetzungsprodukten aus Hydroxy-alkylacrylaten oder -alkacrylaten und Diisocyanaten die entsprechenden Acrylsäure- oder Alkacrylsäure-glycidester eingesetzt werden. Solche Verbindungen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind im übrigen in der EP-A 0 316 706 offenbart.

**[0023]** Polymerisierbare Verbindungen mit photooxidierbaren Gruppen der Formel II

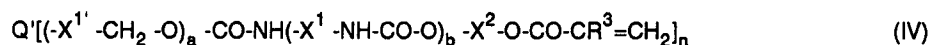


sind für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignet, wenn a' und b' ganze Zahlen von 1 bis 4 darstellen und Q, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, n und m die oben angegebenen Bedeutungen haben, wobei Q zusätzlich eine Gruppe der Formel >N-E'-N< sein kann, worin der Rest E' der Formel III



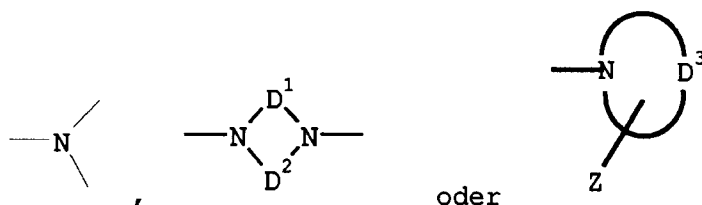
entspricht, wobei c die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat und (p)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> für para-Phenylen steht.

**[0024]** Als polymerisierbare Verbindungen mit photooxidierbaren Gruppen lassen sich ferner Acryl- und Alkacrylsäureester der Formel IV



einsetzen, worin

Q' =



X<sup>1'</sup> für -C<sub>1</sub>H<sub>21</sub> - oder -C<sub>1</sub>H<sub>21-1</sub>-O-CO-NH(-X<sup>1</sup>-NH-CO-O)<sub>b</sub>-X<sup>2</sup>-O-CO-CR<sup>3</sup>=CH<sub>2</sub> steht,

D<sup>3</sup> eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, die mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6- gliedrigen Heterocyclus bildet,

Z ein Wasserstoffatom oder einen Rest der Formel C<sub>k</sub>H<sub>2k</sub>-O-CO-NH(-X<sup>1</sup>-NH-CO-O)<sub>b</sub>-X<sup>2</sup>-O-CO-CR<sup>3</sup>=CH<sub>2</sub> darstellt,

i und k unabhängig voneinander ganze Zahlen von 1 bis 12 sind und

n' eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist,

wobei in mindestens einem der an Q gebundenen Reste a = 0 ist.

**[0025]** X<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, a und b haben in der Formel IV die oben angegebene Bedeutung; X<sup>2</sup> stellt eine zweiwertige Kohlen-

wasserstoffgruppe dar, in der bis zu 5 Methylengruppen durch Sauerstoffatome ersetzt sein können. Die Laufzahl a ist in dieser Formel bevorzugt 0 oder 1; i ist bevorzugt eine Zahl von 2 bis 10. Bevorzugte Reste Q sind Piperazin-1,4-diyl ( $D^1=D^2=CH_2-CH_2$ ), Piperidin-1-yl ( $D^3=[CH_2]_5$ ,  $Z=H$ ) und 2-(2-Hydroxy-ethyl)-piperidin-1-yl ( $D^3=[CH_2]_5$ ,  $Z=CH_2-CH_2OH$ ).

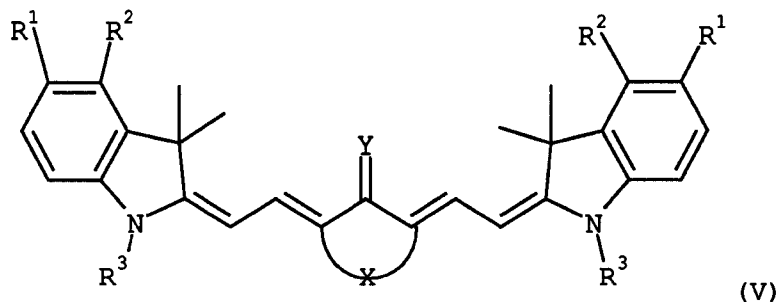
**[0026]** Von den Verbindungen der Formel IV werden solche bevorzugt, die neben einer Harnstoffgruppe noch mindestens eine Urethangruppe enthalten. Unter "Harnstoffgruppe" soll wiederum die bereits weiter oben beschriebene Gruppe der Formel  $>N-CO-N<$  verstanden werden. Verbindungen der Formel IV sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der EP-A 0 355 387 offenbart.

**[0027]** Als polymerisierbare Verbindungen mit photooxidierbaren Gruppen sind auch Umsetzungsprodukte von Mono- oder Diisocyanaten mit mehrwertigen Alkoholen, in denen alle oder ein Teil der Hydroxygruppen mit (Meth)acrylsäure verestert sind, geeignet. Bevorzugt sind Produkte, wie sie aus der Umsetzung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Diisocyanaten entstehen. Solche Monomere sind bekannt und beispielsweise in den DE-A 28 22 190 oder DE-A 20 64 079 beschrieben.

**[0028]** Das erfindungsgemäße Gemisch kann darüber hinaus photopolymerisierbare Acrylat- und/oder Alkacrylat-Verbindungen mit 2 oder mehr, bevorzugt 3 bis 6, Acrylat- und/oder Alkacrylat-, insbesondere Methacrylat-Gruppen enthalten. Diese multifunktionellen Verbindungen wirken als Vernetzer. Bevorzugte Vernetzer sind (Meth)acrylate von gesättigten aliphatischen oder alicyclischen, drei- oder mehrwertigen Alkoholen, wie Alkandiolen (speziell Ethylenglykol und Propylenglykol), Bis-phenol-A, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentamethylolpropan, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit. Das sind beispielsweise ethoxyliertes und propoxyliertes Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Ditrime-thylolpropanetra(meth)acrylat, Tris(2-hydroxyethyl)-isocyanuratri(meth)-acrylat oder Glycerin-tri(meth)acrylat. Der Anteil der vernetzend wirkenden Acrylat- und/oder Alkacrylatverbindungen beträgt allgemein bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des strahlungsempfindlichen Gemisches.

**[0029]** Der Anteil aller photopolymerisierbaren Monomere oder Oligomere beträgt allgemein 10 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des strahlungsempfindlichen Gemisches. Dabei sind allgemein mindestens 40 Gew.-% der photopolymerisierbaren Monomere und/oder Oligomere solche mit photooxidierbaren Gruppen.

**[0030]** Der Heptamethincyanin-Farbstoff entspricht vorzugsweise einer der allgemeinen Formeln V oder VI.

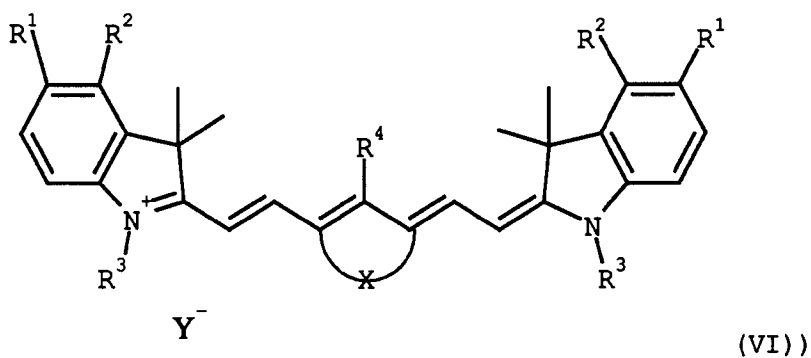
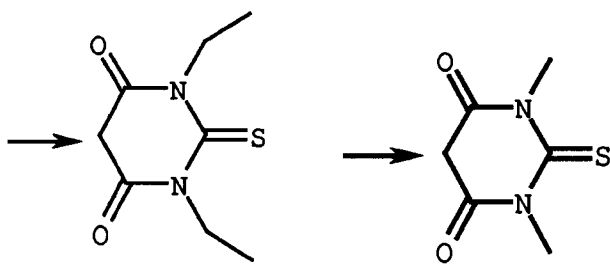


$R^1=R^2=H$  oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammen  $-CH=CH-CH=CH-$  bedeuten, wobei  $R^1$  gemeinsam mit  $R^2$  einen sechsgliedrigen anellierten Ring bildet.

$R^3$ =Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl

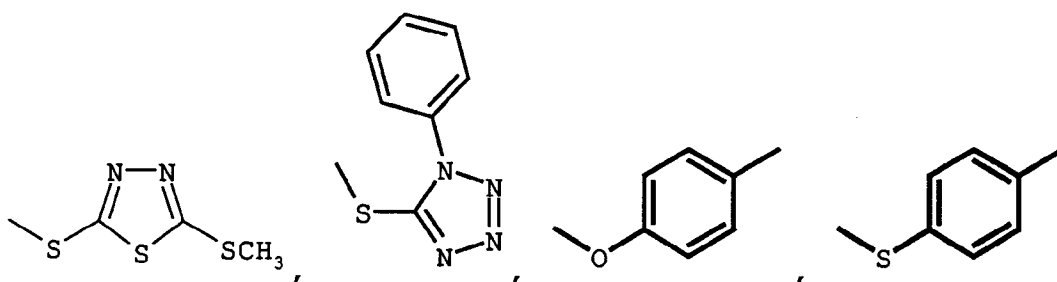
$X=-(CH_2)_3-$  oder  $-(CH_2)_2-$

$Y=$



$R^1=R^2=H$  oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammen  $-CH=CH-CH=CH-$  bedeuten, wobei  $R^1$  gemeinsam mit  $R^2$  einen sechsgliedrigen anellierten Ring bildet.  $R^3$ =Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl

$R^4=H, Cl,$



$X=-(CH_2)_3-$  oder  $-(CH_2)_2-$

$Y=Br^-, Cl^-, I^-, pTosO^-, ClO_4^-, BF_4^-$  oder  $PF_6^-$

**[0031]** Struktur und Nomenklatur von Cyanin-Farbstoffen sind u. a. bei H. Zollinger, Color Chemistry, VCH, Weinheim 1991 Nomenklatur beschrieben.

**[0032]** Der Anteil des Heptamethincyanin-Farbstoffs beträgt allgemein 0,01 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 8,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des photopolymerisierbaren Gemisches.



**[0033]** Die in dem erfindungsgemäßen Gemisch eingesetzten Photoinitiatoren sind an sich bekannt. Gut geeignet sind Triazinverbindungen mit mindestens einer photolytisch spaltbaren Trihalogenmethylgruppe, insbesondere einer Trichlor- oder Tribrommethylgruppe. Die Trihalogenmethylgruppen können dabei direkt, über eine konjugierte Doppelbindung oder über eine Kette von konjugierten Doppelbindungen an einen aromatischen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring gebunden sein. Bevorzugt sind Verbindungen mit einem Triazin-Grundkörper an den insbesondere 2 Trihalogenmethylgruppen gebunden sind. Solche Verbindungen sind beispielsweise in der DE 2 718 259, EP-A 0 137 452 und in der EP-A 0 563 925 offenbart. Grundsätzlich absorbieren die verwendeten Triazine die zur Bebilderung verwendete Strahlung nicht. Deshalb können auch Trihalogenmethyltriazine zum Einsatz kommen, deren Eigenabsorption unter 300 nm liegt. Solche Materialien sind besonders bevorzugt, weil dadurch die Photoreaktivität gegenüber den üblichen Innenraumbeleuchtungen reduziert ist. Verwendbare Trihalogenmethyltriazine sind beispielsweise solche, die (gesättigte) aliphatische Substituenten oder ungesättigte Substituenten mit nur wenig ausgedehnten mesomeriefähigen  $\pi$ -Elektronensystemen enthalten. Verbindungen mit anderen Grundgerüsten, beispielsweise Phenyl-trihalogen-methyl-sulfone (insbesondere Phenyl-tribrommethylsulfon) und Phenyl-trihalogen-methyl-ketone, die im kürzerwelligen UV-Bereich absorbieren, sind prinzipiell ebenso verwendbar. Der Anteil an Photoinitiator(en) liegt allgemein bei 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des photopolymerisierbaren Gemisches.

**[0034]** Gegebenenfalls vorhandene vordispersierte Phthalocyanin-Pigmente dienen in erster Linie zum Einfärben des Gemisches und der damit erzeugten Schichten. Ihr Anteil beträgt allgemein etwa 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt etwa 2 bis 14 Gew.-%. Besonders geeignete vordispersierte Phthalocyanin-Pigmente sind in den Schriften DE-A 199 15 717 und DE-A 199 33 139 offenbart. Bevorzugt sind insbesondere metallfreie Phthalocyanin-Pigmente.

**[0035]** Um die Eigenschaften der photopolymerisierbaren Schicht noch besser an die jeweiligen Verwendungszwecke anzupassen, kann diese noch weitere Zusätze enthalten. Das sind beispielsweise Zusätze, die eine thermisch induzierte Polymerisation inhibieren, Wasserstoff-Donatoren, Farbstoffe, gefärbte und farblose Pigmente, Farbbildner, Filterfarbstoffe, Indikatorfarbstoffe, Weichmacher und/oder Kettenüberträger. Als Additive werden zweckmäßig solche gewählt, die die bildmäßig einwirkende Strahlung nicht absorbieren.

**[0036]** Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials wird das strahlungsempfindliche Gemisch zweckmäßig in einem organischen Lösemittel gelöst bzw. dispergiert und die Lösung oder Dispersion als dünner Film auf den Träger aufgebracht. Das Aufbringen kann durch Aufgießen, Sprühen, Tauchen, durch Antragen mit Hilfe von Walzen oder nach ähnlichen, dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen. Nach dem Trocknen wird auf diese Weise ein Aufzeichnungsmaterial erhalten, aus dem sich beispielsweise Druckformen für den Hochdruck, Flachdruck, Tiefdruck oder Siebdruck herstellen lassen. Es kann auch ein Material sein, aus dem sich Reliefkopien (z.B. für die Herstellung von Texten in Blindenschrift), Einzelkopien, Gerbbilder, Pigmentbilder oder ähnliche bildmäßig strukturierte Produkte herstellen lassen. Das erfindungsgemäße Gemisch eignet sich ferner für die Herstellung von Ätzeservagen, die beispielsweise bei der Herstellung von Leiterplatten oder von Namensschildern eingesetzt werden können, sowie für das Formteillätzen. Bevorzugt wird es jedoch eingesetzt zur Herstellung von Photoresistschichten sowie von Druckplatten.

**[0037]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß auch ein Aufzeichnungsmaterial für die Herstellung von Druckplatten mit einem Träger und einer Schicht aus dem erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Gemisch. Als Trägermaterial für Druckplatten eignen sich Folien, Bänder oder Platten aus Metall (insbesondere aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, aus Stahl, Zink oder Kupfer) oder Kunststoff (insbesondere Polyester - speziell Polyethylenterephthalat - oder Celluloseacetat), für Siebdruckträger auch Perlongaze. In vielen Fällen ist es günstig, die Oberfläche des Trägers einer mechanischen, chemischen und/oder elektrochemischen Vorbehandlung zu unterziehen um die Haftung zwischen Träger und strahlungsempfindlicher Schicht optimal einzustellen oder um zu erreichen, daß die Trägeroberfläche die bildmäßig einwirkende Strahlung weniger stark reflektiert (Lichthofschutz). Der bevorzugte Träger für Offsetdruckplatten besteht aus Aluminium oder einer Al-Legierung und ist auf seiner Oberfläche elektrochemisch aufgeraut, anschließend anodisiert, gegebenenfalls auch noch mit einem hydrophilisierend wirkenden Mittel (beispielsweise Polyvinylphosphonsäure) behandelt worden.

**[0038]** Durch die Empfindlichkeit des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials im nahen Infrarot(NIR)-Bereich werden zur bildmäßigen Bestrahlung die dem Fachmann geläufigen IR-Laserquellen zwischen 700 und 1200 nm eingesetzt. Bevorzugt sind Laserdioden, die im NIR-Bereich emittieren.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial weist eine besonders hohe Abbildungsleistung auf und ist daher besonders für eine digitale Bebilderung mit NIR-Laserstrahlen geeignet. Im nachfolgenden Entwicklungsprozess wird dann exakt zwischen Nichtbildstellen und Bildstellen differenziert, so daß der Punktzuwachs überraschend deutlich vermindert ist. Auch kleine Negativ-Schriften werden daher noch klar wiedergegeben. Gleichzeitig besitzt das Material eine sehr hohe Empfindlichkeit im NIR-Wellenlängenbereich.

**[0039]** Es ist praktisch unabdingbar, die strahlungsempfindliche Schicht während der durch NIR-Strahlung induzierten Polymerisation vor der Einwirkung von Luftsauerstoff zu schützen. Das ist am einfachsten zu erreichen durch eine für Sauerstoff undurchlässige oder nur wenig durchlässige Deckschicht ("wenig durchlässig" bedeutet eine Durchläs-

sigkeit von nicht mehr als  $100 \text{ cm}^3 \text{ O}_2/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$ , bestimmt gemäß DIN 53 380 bei  $23^\circ\text{C}$ ), die auf die strahlungsempfindliche Schicht aufgebracht ist. Die Deckschicht kann selbsttragend sein und vor dem nachfolgenden Entwicklungsschritt abgezogen werden. Sie besteht dann beispielsweise aus einer auflaminierten Polyesterfolie. Auch Deckschichten aus einem Material, das (mindestens in den nicht gehärteten Bereichen) in der Entwicklerflüssigkeit löslich oder dispergierbar ist, können verwendet werden. Geeignete Materialien für eine in wäßrig-alkalischen Entwicklern vollflächig lösliche Deckschicht sind beispielsweise Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyphosphate, Zucker usw. Die Dicke der Deckschicht beträgt allgemein 0,1 bis  $10 \mu\text{m}$ , bevorzugt 1 bis  $5 \mu\text{m}$ .

[0040] Die weitere Verarbeitung der bildmäßig bestrahlten Aufzeichnungsmaterialien erfolgt nach allgemein üblichen und dem Fachmann bekannten Verfahren. Vor dem Entwickeln kann das bildmäßig bestrahlte Material noch nachwärmt werden, um eine bessere Vernetzung in den bestrahlten Bereichen zu erzielen. Zum Entwickeln selbst können organische Lösemittel oder Gemische von organischen Lösemitteln eingesetzt werden, bevorzugt sind jedoch wäßrig-alkalische Lösungen mit einem pH-Wert von 8 bis 14, insbesondere von 9 bis 13, die bis zu etwa 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu etwa 15 Gew.-%, an wassermischbaren organischen Lösemitteln enthalten können. Die Entwickler können darüber hinaus noch Netzmittel, Farbstoffe, Salze und/oder andere Zusätze enthalten. Beim Entwickeln werden die nichtbestrahlten Bereiche der Schicht entfernt, während die bestrahlten und damit gehärteten Bereiche der Schicht auf dem Träger zurückbleiben.

[0041] Die nachfolgenden Beispiele illustrieren die Erfindung. "Gt" steht darin für "Gewichtsteil(e)", "Vt" für "Volumenteil(e)". Prozente sind Gewichtsprozente, soweit nicht anders angegeben oder aus dem Zusammenhang ersichtlich.

#### Beispiel 1

[0042] Ein Gemisch aus

- 6,92 Gt einer 32,8 %igen Lösung eines Methylmethacrylat-/Methacrylsäure-Copolymers (Molverhältnis von Methylmethacrylat- zu Methacrylsäure-Einheiten 4:1; Säurezahl: 110 mg KOH/g) in 2-Butanon (Viskosität der Lösung:  $105 \text{ mm}^2/\text{s}$  mit Kapillarengröße 1,0 bei  $25^\circ\text{C}$ ),
- 3,77 Gt einer 86,8 %igen Lösung eines Reaktionsproduktes aus 1 mol 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat und 2 mol Hydroxyethyl-methacrylat (Viskosität:  $3,3 \text{ mm}^2/\text{s}$  mit Kapillarengröße 1,0 bei  $25^\circ\text{C}$ ),
- 0,16 Gt IR-Farbstoff FEW S0094 (= Formel VI,  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  zusammen  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$  bedeuten, wobei  $\text{R}^1$  gemeinsam mit  $\text{R}^2$  einen sechsgliedrigen anellierten Ring bildet,  $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^4 = \text{Cl}$ ,  $\text{X} = (\text{CH}_2)_3$  und  $\text{Y} = \text{pTosO}$
- 6,87 Gt Hellogelb D 7490-Farbstoffdispersion (vgl. DE 199 33 139 A1) (9,9 %ig, Viskosität  $7,0 \text{ mm}^2/\text{s}$  mit Kapillarengröße 1 bei  $25^\circ\text{C}$ ),
- 0,41 Gt 2,4-Bis-trichlormethyl-6-diphenyl-4-yl-[1,3,5]triazin,
- 0,68 Gt Edaplan™ LA 411 (1 %ig in Dowanol PM),
- 20,5 Gt 2-Butanon und
- 40,7 Gt Propylenglykolmonomethylether (Dowanol PM)

wurde auf einen elektrochemisch aufgerauten, anodisierten (Oxidgewicht  $3 \text{ g}/\text{m}^2$ ) und mit Polyvinylphosphonsäure hydrophilierten Aluminium-Druckplattenträger aufgeschleudert und bei  $100^\circ\text{C}$  2 min im Umlufttrockenschrank getrocknet. Die Schichtdicke der strahlungsempfindlichen Schicht betrug dabei  $1,58 \text{ g}/\text{m}^2$ . Auf die strahlungsempfindliche Schicht wurde eine 6 %ige wäßrige Lösung eines Gemisches aus 1 Gt vollverseiften Polyvinylalkohol (Hydrolysegrad 98,4 %, Viskosität  $4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  in 4 %iger wäßrigen Lösung bei  $20^\circ\text{C}$ ), aus 1 Gt teilverseiften Polyvinylalkohol (Hydrolysegrad 87,7 %, Viskosität  $8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  in 4 %iger wäßriger Lösung bei  $20^\circ\text{C}$ ) und 0,5 Gt Polyvinylpyrrolidon ( $k$ -Wert = 30) aufgebracht und ebenfalls 2 min bei  $100^\circ\text{C}$  in Umluft getrocknet. Die Deckschicht wies ein Schichtgewicht von  $1,47 \text{ g}/\text{m}^2$  auf.

[0043] Die so erhaltene Druckplatte wurde mit einem CREO Trendsetter 3244T (2400 dpi) bebildert, 1 min auf  $100^\circ\text{C}$  erwärmt und danach mit einem wäßrig-alkalischen Entwickler (Agfa EN 231C) bei  $28^\circ\text{C}$  mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1 m/min. (Agfa VSP85) entwickelt. Die angegebene Empfindlichkeit entsprach derjenigen Laserenergie in der Bildebene, die erforderlich war, um ein 50 %-Feld gebildet aus  $1 \times 1$ - und  $8 \times 8$ -Bildpunkten gleich hell erscheinen zu lassen. Der auf diese Weise bestimmte Wert betrug  $18 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ .

#### Beispiel 2 und Vergleichsbeispiele V1 bis V4

[0044] Wie in Beispiel 1 beschrieben wurden weitere Druckplatten hergestellt, wobei für die IR-empfindliche Schicht folgende Komponenten verwendet wurden:

A eine 32,8 %ige Lösung eines Methylmethacrylat/Methacrylsäure-Copolymers (Molverhältnis von Methylme-

thacrylat- zu Methacrylsäure-Einheiten 4:1; Säurezahl: 110 mg KOH/g) in 2-Butanon (Viskosität 105 mm<sup>2</sup>/s bei Kapillarengroße 1,0 und 25°C)

B eine 86,8 %ige Lösung eines Reaktionsproduktes aus 1 mol 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat und 2 Mol Hydroxyethylmethacrylat (Viskosität 3,3 mm<sup>2</sup>/s bei Kapillarengroße 1,0 und 25°C)

C Dipentaerythritpentaacrylat (Cray Valley SR 399)

D ethoxyliertes Trimethylolpropantriacylat (Cray Valley SR 454)

E Trimethylolpropantriacylat

F Bisphenol-A-dimethacrylat

G R-Farbstoff FEW S0094 (= Formel VI, R und R zusammen -CH=CH-CH=CH- bedeuten, wobei R<sup>1</sup> gemeinsam mit R<sup>2</sup> einen sechsgliedrigen anellierten Ring bildet, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup> = Cl, X = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und Y = pTosO (= para-toluolsulfonat))

H Heliogenblau D 7490-Farbstoffdispersion (vgl. DE 199 33 139 A1) (9,9 %ig, Viskosität 7,0 mm<sup>2</sup>/s mit Kapillargroße 1,0 bei 25°C)

I 2,4-Bis-trichlormethyl-6-diphenyl-4-yl-[1,3,5]triazin

J 2-Mercapto-benzothiazol

K Edaplan™ LA 411 (1 %ig in @Dowanol PM)

L 2-Butanon

M Propylenglykol-monomethylether (@Dowanol PM)

[0045] Die jeweils verwendete Zusammensetzung, Schichtgewichte und bestimmte Plattenempfindlichkeit sind in Tabelle 1 aufgelistet:

Tabelle 1:

Komponente	Beispiele				
	2	V1	V2	V3	V4
	Gt	Gt	Gt	Gt	Gt
A	6,900	6,904	6,904	6,904	6,904
B	3,770	-	-	-	-
C	-	3,270	-	-	-
D	-	-	3,270	-	-
E	-	-	-	3,270	-
F	-	-	-	-	3,270
G	0,163	0,163	0,163	0,163	0,163
H	6,870	6,869	6,869	6,869	6,869
I	0,408	0,408	0,408	0,408	0,408
J	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007
K	0,680	0,679	0,679	0,679	0,679
L	20,48	20,98	20,98	20,98	20,98
M	40,72	40,72	40,72	40,72	40,72
Schicht- gewicht [g/m <sup>2</sup> ]	1,60	1,50	1,50	1,30	1,50
Energiewert [mJ/cm <sup>2</sup> ]	42	109	- <sup>1)</sup>	117	90

<sup>1)</sup> Im untersuchten Energiebereich von 18 bis 110 mJ/cm<sup>2</sup> wurde keine Aushärtung beobachtet

### Beispiel 3

[0046] Aus einem Gemisch von

2,92 Gt einer 32,8 %igen Lösung eines Methylmethacrylat/Methacrylsäure-Copolymers (Molverhältnis von Methyl-

- methacrylat- zu Methacrylsäure-Einheiten 4:1; Säurezahl: 110 mg KOH/g) in 2- Butanon (Viskosität 105 mm<sup>2</sup>/s bei Kapillarengroße 1,0 und 25°C),
- 6,99 Gt einer 28,9 %igen Lösung eines Reaktionsproduktes aus 1 mol Hexamethyldiisocyanat, 1 mol Hydroxyethylmethacrylat und 0,5 mol 2-(2- Hydroxyethyl)-piperidin (Viskosität 1.7 mm<sup>2</sup>/s mit Kapillarengroße 1,0 bei 25°C),
- 0,10 Gt IR-Farbstoff FEW S0094 (= Formel VI, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen -CH=CH-CH=CH- bedeuten, wobei R<sup>1</sup> gemeinsam mit R<sup>2</sup> einen sechsgliedrigen anellierten Ring bildet, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=Cl, X=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und Y<sup>-</sup> = pTosO<sup>-</sup>),
- 3,37 Gt Hellogenblau D 7490-Farbstoffdispersion (vgl. DE 199 33 139 A1) (9,9 %ig, Viskosität 7,0 mm<sup>2</sup>/s mit Kapillargroße 1,0 bei 25°C),
- 0,41 Gt 2,4-Bis-trichlormethyl-6-diphenyl-4-yl- [1,3,5]triazin,
- 0,67 Gt Edaplan™ LA 411 (1 %ig in @Dowanol PM),
- 19,4 Gt 2-Butanon und
- 36,1 Gt Propylenglykolmonomethylether (@Dowanol PM)

wurde, wie unter Beispiel 1 beschrieben, eine Druckplatte hergestellt. Das Schichtgewicht der IR-empfindlichen Schicht betrug 1,2 g/m<sup>2</sup>. Mit der oben beschriebenen Weiterverarbeitung wurde ein Energiewert von weniger als 20 mJ/cm<sup>2</sup> erhalten.

#### Beispiele 4 bis 8

**[0047]** Wie im Beispiel 1 beschrieben wurden aus den folgenden Komponenten IR-empfindliche Druckplatten hergestellt:

- A eine 32,8 %ige Lösung eines Methylmethacrylat/Methacrylsäure-Copolymers (Molverhältnis von Methylmethacrylat- zu Methacrylsäure-Einheiten 4:1; Säurezahl: 110 mg KOH/g) in 2-Butanon (Viskosität 105 mm<sup>2</sup>/s mit Kapillarengroße 1,0 bei 25°C)
- B IR-Farbstoff FEW S0325 (= Formel V, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen -CH=CH-CH=CH- bedeuten, wobei R<sup>1</sup> gemeinsam mit R<sup>2</sup> einen sechsgliedrigen anellierten Ring bildet, R = CH<sub>3</sub>, Y = N- Methylbarbituryl, X = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)
- C IR-Farbstoff FEW S0507 (= Formel VI, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup> = 1-Phenyl-5-thio-[1,2,3,4]tetrazolyl, X = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und Y = Chlorid
- D IR-Farbstoff FEW S0331 (= Formel V, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen -CH=CH-CH=CH- bedeuten, wobei R<sup>1</sup> gemeinsam mit R<sup>2</sup> einen sechsgliedrigen anellierten Ring bildet, R = CH<sub>3</sub>, Y = N- Ethylthiobarbituryl, X = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)
- E IR-Farbstoff FEW S0382 (= Formel VI, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup> = 5-methylsulfanyl-[1,3,4]thiadiazol-2ylsulfanyl, X = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und Y<sup>-</sup> = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>
- F IR-Farbstoff FEW S0367 (= Formel VI, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, R = 5-methyl-sulfanyl-[1,3,4]thiadiazol-2ylsulfanyl, X = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und Y<sup>-</sup> = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>
- G eine 86,8 %ige Lösung eines Reaktionsproduktes aus 1 mol 2,2,4-Trimethyl-hexamethyldiisocyanat und 2 Mol 2- Hydroxyethyl-methacrylat (Viskosität 3,3 mm<sup>2</sup>/s mit Kapillarengroße 1,0 bei 25°C)
- H Hellogenblau D 7490-Farbstoffdispersion (vgl. DE 199 33 139 A1) (9,9 %ig, Viskosität 7,0 mm<sup>2</sup>/s mit Kapillargroße 1,0 bei 25°C)
- I 2,4-Bis-trichlormethyl-6-diphenyl-4-yl-[1,3,5]triazin
- J 2-Mercapto-benzothiazol
- K @Edaplan LA 411 (1 %ig in @Dowanol PM)
- L 2-Butanon
- M Propylenglykolmonomethylether (@Dowanol PM)

**[0048]** Die jeweils verwendete Zusammensetzung, die Schichtgewichte und die bestimmten Plattenempfindlichkeiten sind in Tabelle 2 aufgelistet:

Tabelle 2:

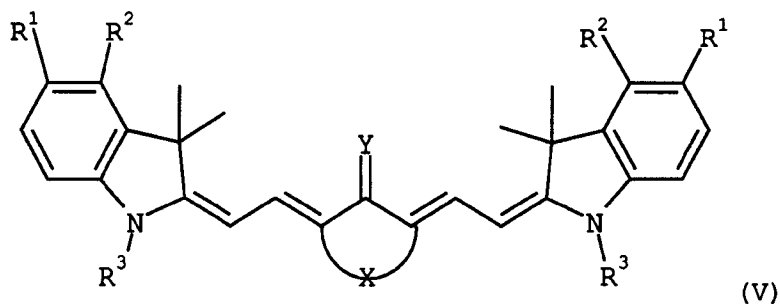
Komponente	Beispiele				
	4	5	6	7 8	
	Gt	Gt	Gt	Gt	Gt
A	6,430	6,430	6,430	8,090	8,110
B	0,095	-	-	-	-

Tabelle 2: (fortgesetzt)

Komponente	Beispiele				
	4	5	6	7 8	
	Gt	Gt	Gt	Gt	Gt
C	-	0,095	-	-	-
D	-	-	0,101	-	-
E	-	-	-	0,130	-
F	-	-	-	-	0,120
G	3,310	3,310	3,310	4,170	4,170
H	6,390	6,290	6,160	7,760	7,760
I	0,238	0,238	0,238	0,300	0,300
J	0,018	0,018	0,018	0,020	0,020
K	0,600	0,600	0,600	0,760	0,760
L	17,67	17,67	17,98	51,04	51,02
M	35,35	35,35	35,48	77,74	77,74
Schicht- gewicht [g/ m <sup>2</sup> ]	1,50	1,50	1,66	1,10	1,10
EnergieWert [mJ/cm <sup>2</sup> ]	28	38	61	43	57

### Patentansprüche

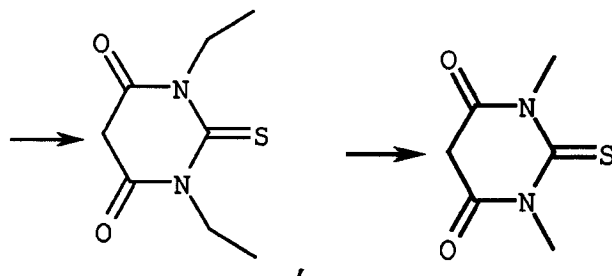
1. Strahlungsempfindliches Gemisch, das ein radikalisch polymerisierbares Acrylat- oder Methacrylat-Monomer und/oder-Oligomer mit mindestens zwei Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen und mindestens einer photooxidierbaren Gruppe, einen Photoinitiator, einen IR-absorbierenden Farbstoff und ein organisches polymeres Bindemittel enthält, **dadurch gekennzeichnet, daß** der IR-absorbierende Farbstoff ein Heptamethincyanin-Farbstoff ist.
2. Gemisch gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** 3 Methin-Kohlenstoffatome in der Heptamethinkette des Farbstoffs Bestandteil eines 5- bis 7-gliedrigen isocyclischen oder heterocyclischen Rings sind.
3. Gemisch gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die beiden aromatischen Endgruppen in den Heptamethincyanin-Farbstoffen Indol- und/oder Indoliumgruppen sind, an die gegebenenfalls noch mindestens ein weiterer Ring anelliert sein kann.
4. Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Heptamethincyanin-Farbstoff der Formel V entspricht



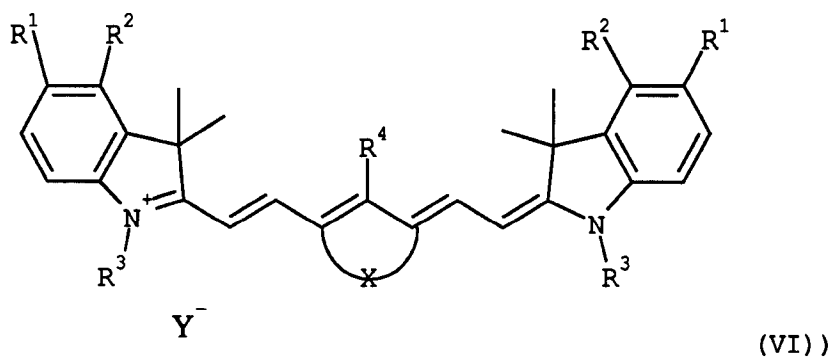
15  $R^1=R^2=H$  oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammen  $-CH=CH-CH=CH-$  bedeuten, wobei  $R^1$  gemeinsam mit  $R^2$  einen sechsgliedrigen anellierten Ring bildet.  $R$  = Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl

20  $X = -(CH_2)_3-$  oder  $-(CH_2)_2-$

25  $Y =$



35 bedeuten, oder der formel VI



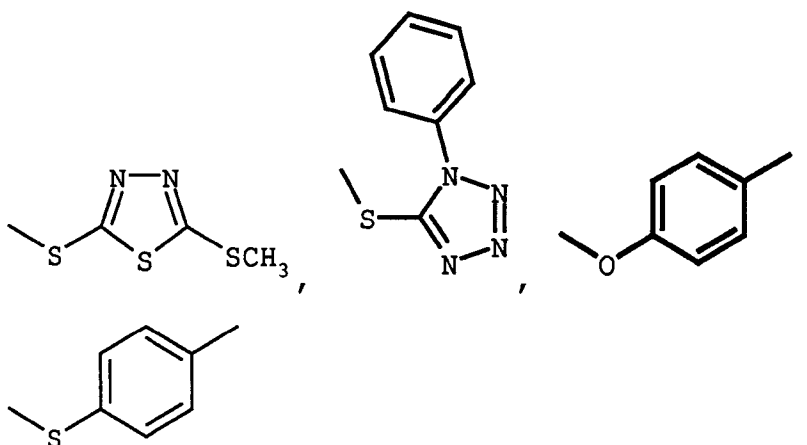
50  $R^1=R^2=H$  oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammen  $-CH=CH-CH=CH-$  bedeuten, wobei  $R^1$  gemeinsam mit  $R^2$  einen sechsgliedrigen anellierten Ring bildet.  $R^3$  = Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl

55  $R^4 = H, Cl,$

5

10

15



20

X = -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-

25

Y = Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, pTosO<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> oder PF<sub>6</sub><sup>-</sup>

30

35

40

45

50

55

5. Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil des Heptamethincyanin-Farbstoffs 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 8,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches, beträgt.
6. Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das radikalisch polymerisierbare Acrylat- oder Methacrylat-Monomer zwei Acrylat- oder Methacrylatgruppen enthält.
7. Gemisch gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die photo-oxidierbare Gruppe in dem radikalisch polymerisierbaren Acrylat- oder Methacrylat-Monomer oder -Oligomer eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe, eine Harnstoff-, eine Thio- und/oder Urethangruppe ist.
8. Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil aller photopolymerisierbaren Monomere oder Oligomere allgemein 10 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches, beträgt.
9. Gemisch gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil der photopolymerisierbaren Monomere oder Oligomere mit photooxidierbaren Gruppen mindestens 40 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht aller photopolymerisierbaren Monomere und/oder Oligomere.
10. Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Photoinitiator eine TriazinVerbindung mit mindestens einer photolytisch spaltbaren Trihalogenmethylgruppe, insbesondere einer Trichlor- oder Tribrommethylgruppe, enthält.
11. Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil an Photoinitiator(en) allgemein bei 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches, liegt.
12. Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Bindemittel chlorierte Polyalkylene (insbesondere chloriertes Polyethylen und chloriertes Polypropylen), Poly(meth)acrylsäure-alkylester oder -alkenylester (insbesondere Polymethyl(meth)acrylat, Polyethyl(meth)acrylat, Polybutyl(meth)acrylat, Polyisobutyl(meth)acrylat, Polyhexyl(meth)acrylat, Poly[(2-ethyl-hexyl)-(meth)acrylat] und Poly[allyl(meth)acrylat]), Alkyl(meth)acrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, Copolymere von (Meth)acrylsäure-alkylestern oder -alkenylestern mit anderen copolymerisierbaren Monomeren (insbesondere mit (Meth)acrylnitril, Vinylchlorid, Viny-

lidenchlorid, Styrol und/oder Butadien), Polyvinylchlorid (PVC), Vinylchlorid/Acrylnitril-Copolymere, Polyvinylidenchlorid (PVDC), Vinylidenchlorid/Acrylnitril-Copolymere, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyacrylnitril, Acrylnitril/Styrol-Copolymere, (Meth)acrylamid/ Alkyl(meth)acrylat-Copolymere, Acrylnitril/Butadien/Styrol (ABS)-Terpolymere, Polystyrol, Poly( $\alpha$ -methyl-styrol), Polyamide, Polyurethane, Polyester, Methylcellulose, Ethylcellulose, Acetylcellulose, (Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl)-cellulose, Carboxymethylcellulose, Polyvinylformal und/oder Polyvinylbutyral sowie  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigte Carbon- oder Dicarbonsäuren eingesetzt werden.

13. Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Bindemittel ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 600 bis 200.000, bevorzugt 1.000 bis 100.000, und eine Säurezahl zwischen 10 und 250, bevorzugt von 20 bis 200, oder eine Hydroxylzahl von 50 bis 750, bevorzugt von 100 bis 500, aufweisen.

14. Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil des bzw. der Bindemittel(s) allgemein 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches, beträgt.

15. Aufzeichnungsmaterial für die Herstellung von Druckplatten mit einem Träger und einer Schicht aus dem photopolymerisierbaren Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14.

16. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Träger eine Folie, ein Band oder eine Platte aus Kunststoff oder Metall, bevorzugt aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung mit einer gegebenenfalls mechanisch, chemisch und/oder elektrochemisch vorbehandelten Oberfläche, ist.

17. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** sich auf der strahlungsempfindlichen Schicht eine für Sauerstoff undurchlässige oder nur wenig durchlässige Deckschicht befindet.

18. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Deckschicht aus Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyphosphaten oder einem Zucker besteht.

19. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Deckschicht eine Dicke von 0,1 bis 10  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 1 bis 5  $\mu\text{m}$ , aufweist.

20. Verfahren zur Herstellung einer Druckplatte aus dem Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Aufzeichnungsmaterial mit IR-Laserstrahlen einer Wellenlänge zwischen 700 und 1200 nm bildmäßig bestrahlt und anschließend mit einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch oder einer wäßrig-alkalischen Lösung entwickelt wird.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 02 10 0424

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 1 176 007 A (FUJI PHOTO FILM COMPANY LIMITED) 30. Januar 2002 (2002-01-30) * Seite 2, Zeile 45 - Zeile 57 * * Seite 4, Zeile 11 - Seite 7, Zeile 15 * * Seite 18, Zeile 54 - Seite 20, Zeile 10; Beispiele IR1-IR12 * * Seite 19, Zeile 14 - Zeile 21 * * Seite 22, Zeile 34 - Seite 23, Zeile 29; Ansprüche 1,15-17,19 * * Seite 24, Zeile 58 - Seite 25, Zeile 1 *	1-20	B41C1/10 B41M5/36 B41M5/40 C09B55/00
X	EP 1 162 078 A (FUJI PHOTO FILM COMPANY LIMITED) 12. Dezember 2001 (2001-12-12) * Seite 2, Zeile 5 - Zeile 14 * * Seite 2, Zeile 50 - Seite 4, Zeile 54 * * Seite 5, Zeile 50 - Seite 14, Zeile 50 * * Seite 16, Zeile 10 - Zeile 29 * * Seite 17, Zeile 28 - Zeile 54 * * Ansprüche 1,3,13,25-30 *	1-20	
X,D	EP 1 106 381 A (FUJI PHOTO FILM COMPANY LIMITED) 13. Juni 2001 (2001-06-13) * Seite 2, Zeile 5 - Zeile 30 * * Seite 10, Zeile 16 - Zeile 23 * * Seite 16, Zeile 11 - Seite 18, Zeile 3 * * Seite 31, Zeile 50 - Zeile 58 * * Seite 49, Zeile 16 - Zeile 50 * * Seite 53, Zeile 1 - Zeile 15 *	1-20	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)  B41C B41M C09B G03F C07D
E	EP 1 223 196 A (FUJI PHOTO FILM COMPANY LIMITED) 17. Juli 2002 (2002-07-17) * Seite 2, Zeile 5 - Zeile 11 * * Seite 4, Zeile 4 - Seite 5, Zeile 23 * * Seite 29, Zeile 38 - Seite 30, Zeile 52; Ansprüche 1-3; Tabellen 1-8 * * Seite 35, Zeile 54 - Seite 36, Zeile 6 *	1-20	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	27. September 2002		Bacon, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : mündliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.92 (P04.005)



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 02 10 0424

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
E	<p>EP 1 203 660 A (FUJI PHOTO FILM COMPANY LIMITED) 8. Mai 2002 (2002-05-08)</p> <p>* Seite 3, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 31 *</p> <p>* Seite 12, Zeile 52 - Seite 13, Zeile 30 *</p> <p>* Seite 14, Zeile 20 - Seite 18, Zeile 55; Anspruch 1 *</p> <p>* Seite 22, Zeile 39 - Zeile 40 *</p> <p>-----</p>	1-20	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>27. September 2002</b>	
		Prüfer <b>Bacon, A</b>	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (p04.003)

# ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 02 10 0424

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-09-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1176007	A	30-01-2002	JP 2002040638 A	06-02-2002
			CN 1334490 A	06-02-2002
			EP 1176007 A2	30-01-2002
			US 2002045128 A1	18-04-2002
EP 1162078	A	12-12-2001	JP 2001347765 A	18-12-2001
			EP 1162078 A2	12-12-2001
			US 2002015911 A1	07-02-2002
EP 1106381	A	13-06-2001	JP 2001162957 A	19-06-2001
			JP 2001162958 A	19-06-2001
			JP 2001264978 A	28-09-2001
			JP 2001260550 A	25-09-2001
			EP 1106381 A1	13-06-2001
			US 2001041305 A1	15-11-2001
EP 1223196	A	17-07-2002	EP 1223196 A2	17-07-2002
EP 1203660	A	08-05-2002	JP 2002137562 A	14-05-2002
			EP 1203660 A1	08-05-2002
			US 2002102488 A1	01-08-2002

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82